

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   4 月 1 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 0 8 0 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 0 8 0 7 5 ]

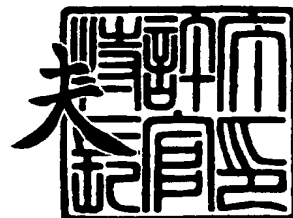
出   願   人            ソニー株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年   1 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 4 1 8 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290830106

【提出日】 平成15年 4月11日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 榎本 正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 本多 俊夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082762

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉浦 正知

【電話番号】 03-3980-0339

【選任した代理人】

【識別番号】 100120640

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 幸一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043812

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201252

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

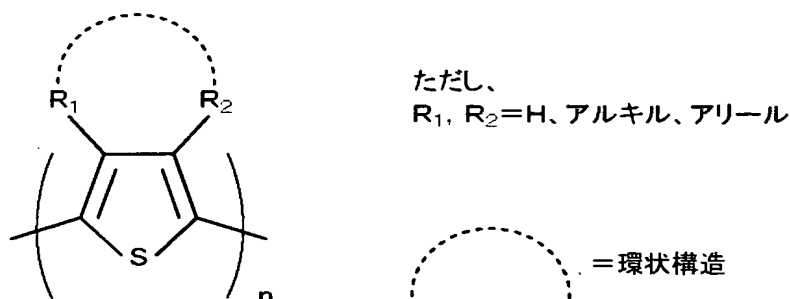
【発明の名称】 光電変換素子の製造方法、光電変換素子、電子装置の製造方法、電子装置、半導体微粒子層の形成方法および積層構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極を有する光電変換素子の製造方法において、

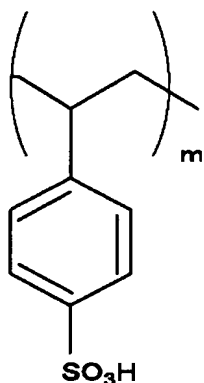
上記金属酸化物膜上に、

【化 1】



で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、

【化 2】

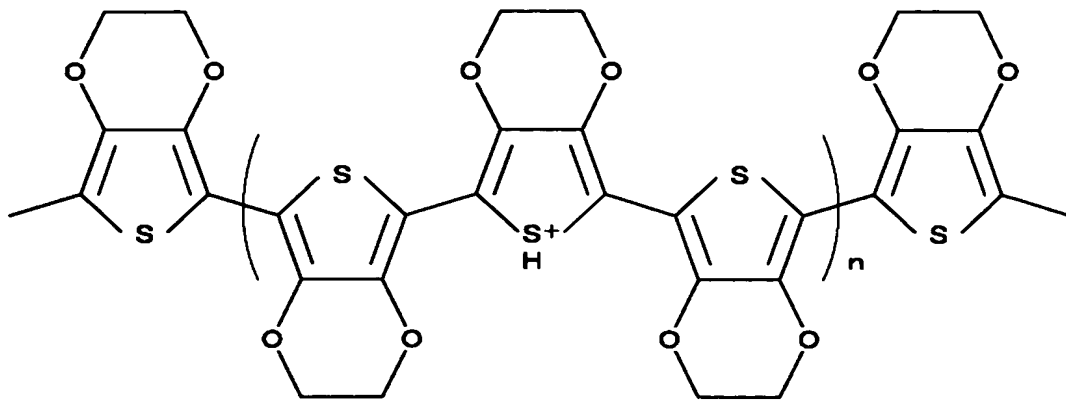


で示されるポリスチレンスルホン酸、R SO<sub>3</sub> H（ただし、R = アルキル、アリール）、R' O SO<sub>3</sub> H（ただし、R' = H、アルキル、アリール）、HCl、HClO<sub>4</sub>、HPF<sub>6</sub>、HBF<sub>4</sub> および HI<sub>5</sub> からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に上記半導体電極を形成するようにした

ことを特徴とする光電変換素子の製造方法。

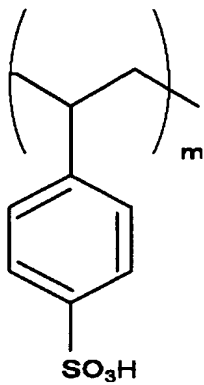
【請求項 2】 上記中間膜は

【化 3】



で示されるポリエチレンジオキシチオフエンと、

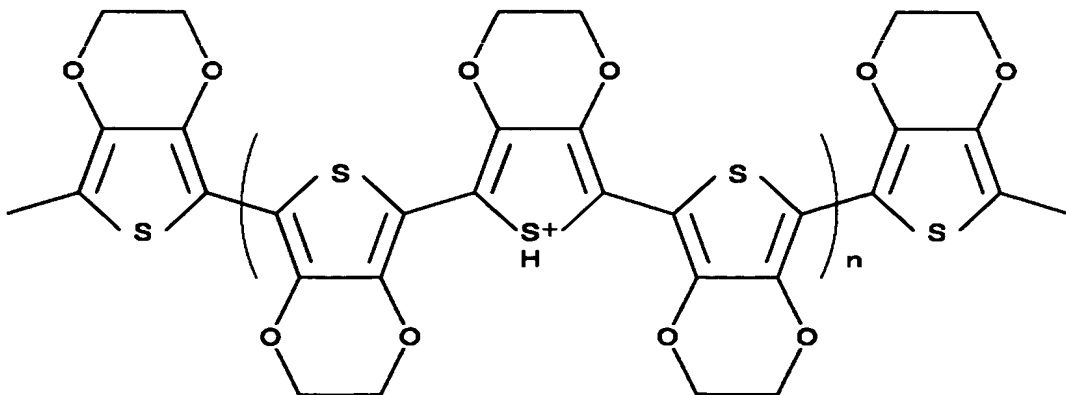
【化 4】



で示されるポリスチレンスルホン酸とからなることを特徴とする請求項 1 記載の  
光電変換素子の製造方法。

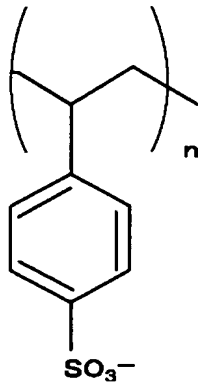
【請求項 3】 上記中間膜を

【化 5】



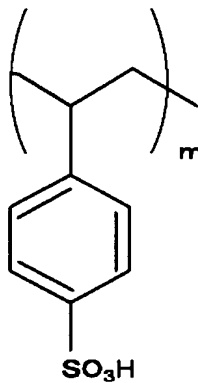
で示されるポリエチレンジオキシチオフエンと、

【化6】



で示されるポリスチレンスルホン酸イオンと、

【化7】



で示されるポリスチレンスルホン酸とを含む水溶液を用いて製膜することを特徴とする請求項1記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項4】 上記金属酸化物膜は  $\text{In-Sn}$  複合酸化物、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  および  $\text{ZnO}$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物からなることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項5】 上記金属酸化物膜は透明プラスチック基板上に形成されていることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項6】 強酸性の半導体微粒子分散液を用いて上記半導体電極を形成することを特徴とする請求項1記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項7】 上記半導体電極を  $100^\circ\text{C}$  以上  $140^\circ\text{C}$  以下の温度で形成することを特徴とする請求項1記載の光電変換素子の製造方法。

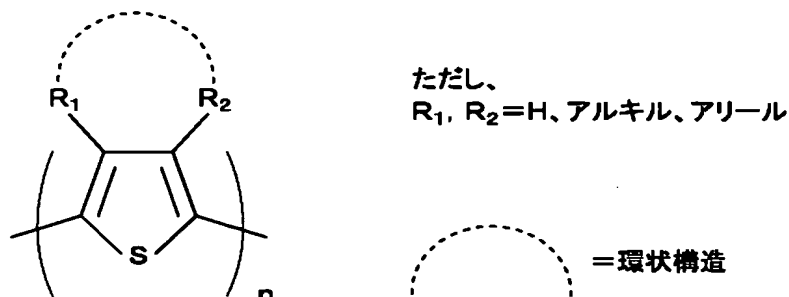
【請求項8】 上記光電変換素子は湿式太陽電池であることを特徴とする請

求項 1 記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 9】 金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極を有する光電変換素子において、

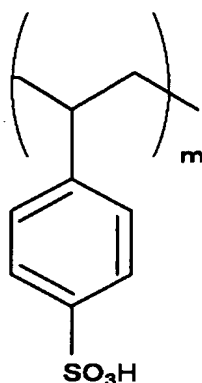
上記金属酸化物膜上に、

【化 8】



で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、

【化 9】



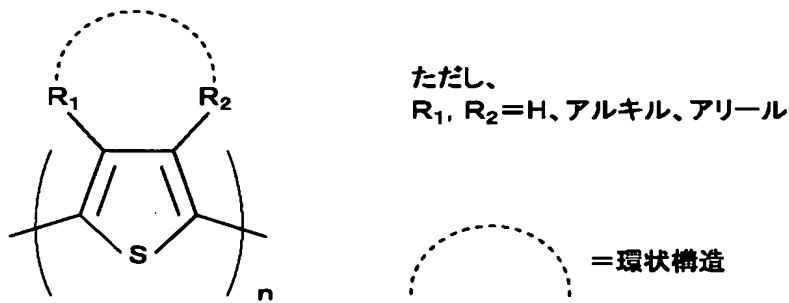
で示されるポリスチレンスルホン酸、R SO<sub>3</sub> H (ただし、R=アルキル、アリール)、R' O SO<sub>3</sub> H (ただし、R'=H、アルキル、アリール)、HCl、HClO<sub>4</sub>、HPF<sub>6</sub>、HBF<sub>4</sub> および HI<sub>5</sub> からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に上記半導体電極を形成した

ことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 10】 金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極を有する電子装置の製造方法において、

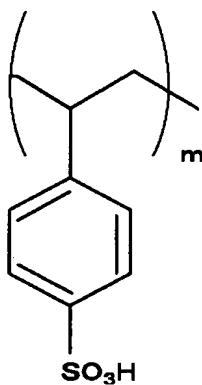
上記金属酸化物膜上に、

## 【化 10】



で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、

## 【化 11】



で示されるポリスチレンスルホン酸、 $\text{R SO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R} = \text{アルキル}$ 、 $\text{アリール}$ ）、 $\text{R}' \text{OSO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}' = \text{H}$ 、 $\text{アルキル}$ 、 $\text{アリール}$ ）、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HPF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$  および  $\text{HI}_5$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に上記半導体電極を形成するようにした

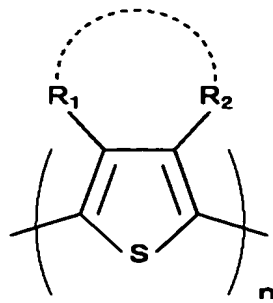
ことを特徴とする電子装置の製造方法。

【請求項 11】 金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極を有する電子装置において、


上記金属酸化物膜上に、



## 【化 1 2】

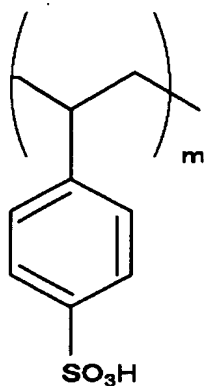


ただし、  
 $R_1, R_2 = H$ 、アルキル、アリール

 = 環状構造

で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、

## 【化 1 3】



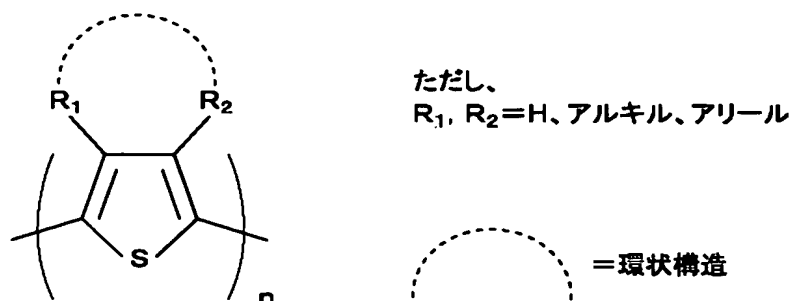
で示されるポリスチレンスルホン酸、 $RSO_3H$ （ただし、 $R =$ アルキル、アリール）、 $R'OSO_3H$ （ただし、 $R' = H$ 、アルキル、アリール）、 $HCl$ 、 $HClO_4$ 、 $HPF_6$ 、 $HB F_4$  および  $HI_5$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に上記半導体電極を形成した

ことを特徴とする電子装置。

【請求項 1 2】 金属酸化物膜上に半導体微粒子層を形成するようにした半導体微粒子層の形成方法において、

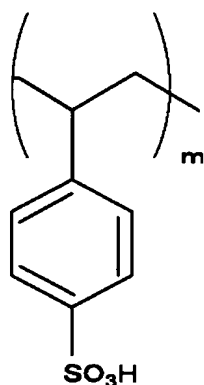
上記金属酸化物膜上に、

## 【化 14】



で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、

## 【化 15】



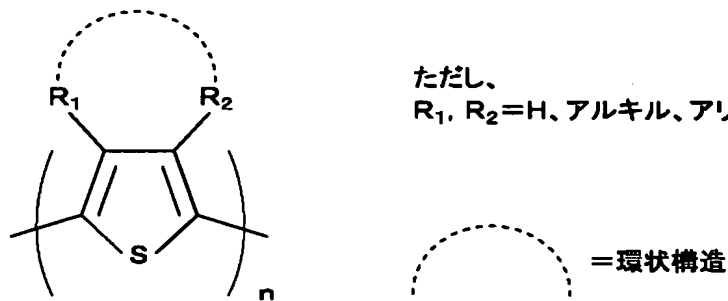
で示されるポリスチレンスルホン酸、R SO<sub>3</sub> H (ただし、R=アルキル、アリール)、R' O SO<sub>3</sub> H (ただし、R'=H、アルキル、アリール)、HCl、HClO<sub>4</sub>、HPF<sub>6</sub>、HBF<sub>4</sub> および HI<sub>5</sub> からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に上記半導体微粒子層を形成するようにした

ことを特徴とする半導体微粒子層の形成方法。

【請求項 13】 金属酸化物膜上に半導体微粒子層を形成した積層構造体において、

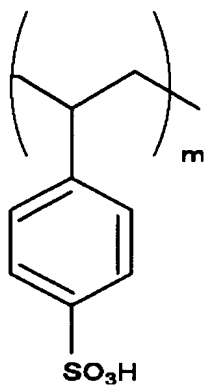
上記金属酸化物膜上に、

## 【化 16】



で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、

## 【化 17】



で示されるポリスチレンスルホン酸、 $\text{R SO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R} = \text{アルキル}$ 、 $\text{アリール}$ ）、 $\text{R}' \text{OSO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}' = \text{H}$ 、 $\text{アルキル}$ 、 $\text{アリール}$ ）、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$  および  $\text{HI}$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に上記半導体微粒子層を形成した

ことを特徴とする積層構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、光電変換素子の製造方法、光電変換素子、電子装置の製造方法、電子装置、半導体微粒子層の形成方法および積層構造体に関し、例えば、半導体微粒子からなる半導体電極を用いた湿式太陽電池に適用して好適なものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

バンドギャップの大きな半導体を色素によって増感する色素増感型太陽電池はシリコンおよび化合物半導体からなる従来の太陽電池に取って代わる安価な太陽電池として有望であり、現在盛んに研究されている（非特許文献1）。

【非特許文献1】

Nature, 353, p. 737 (1991)

【0003】

これまでの研究は主にセル効率を最大にすることに焦点が絞られていた。最近の研究では、グレッツェルらによって10%のエネルギー変換効率が報告されている（非特許文献2）。

【非特許文献2】

J. Am. Chem. Soc. 114 (1993) 6382

【0004】

高効率を達成するには光エネルギーを十分に吸収する必要があり、色素が吸着する半導体表面を大きくするためにナノスケールの半導体微粒子からなる多孔質膜が用いられている。現在、半導体としてアナターゼ型酸化チタンが広く用いられているが、エネルギー効率を上げるためにはこれら微粒子間の電気的な接触を十分にする必要があり、焼成という高温処理（約450℃）が必要である。この焼成プロセスが必要なことが、フレキシブルな太陽電池を作製する際のネックとなっていた。つまり、フィルム電極に用いられる高分子材料はほとんどこのような高温に耐えられない。

【0005】

最近、太陽電池のポータブル化や壁や窓に張るだけという利用場所の拡張および利便性の向上を目指して太陽電池のフレキシブル化の研究が始まっている。従来の方法として、酸化チタンを有機溶媒に分散した液を用いてITO（インジウムスズ複合酸化物）電極に電界をかけて電着する方法（非特許文献3）、キャストした酸化チタン微粒子膜に圧力をかけて圧着する方法（非特許文献4）、酸化チタンの原料である $TiCl_4$ 、 $TiOSO_4$ 、 $Ti(O-iPr)_4$ の水アルコール分散液を塗布した後、オートクレーブ中において100℃で24時間加熱する方法（非特許文献5）などがある。しかしながら、これらは、それぞれ電

着装置や大型プレス機や大型オートクレーブなどを必要とし、生産性に問題がある。

【非特許文献3】

Chem. Lett. 12(2002)1250

【非特許文献4】

Nano Lett. 2(2001)97

【非特許文献5】

Chem. Lett. 9(2002)874

【0006】

一方、表面活性剤を含まない酸化チタンコロイド溶液を塗布すると100℃の乾燥温度で良好な膜を得ることができるという報告（非特許文献6）がある。この方法によれば、高分子材料を用いたフィルム電極上に酸化チタン微粒子層を製膜することが可能と考えられる。

【非特許文献6】

Langmuir, 16(2000)5626

【0007】

なお、有機導電性高分子化合物およびp型無機半導体を含有する液を塗布した透明導電材が提案されている（特許文献1）。また、ITOなどの導電性基質の被覆材としてPEDOT/PSSをコーティングすることが提案されている（特許文献2）。また、ITOを形成したガラス基板上にPEDOT/PSSをコーティングすることが提案されている（特許文献3）。

【特許文献1】

特開2002-93242号公報

【特許文献2】

特表2002-526801号公報

【特許文献3】

特表2002-508599号公報

【0008】

また、ITOがPEDOT/PSS水溶液に長時間濡れたままで放置しておく

と、ITOがPEDOT/PSS水溶液の酸性で侵され、インジウムがPEDOT/PSS中に拡散するという報告がある（非特許文献7）。

【非特許文献7】

Appl. Phys. Lett. 77(2000)2255

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、非特許文献6の方法では、表面活性剤を含まない場合、酸化チタンコロイド溶液は強酸性下（ $\text{pH} < 2$ ）のみで安定であり、この条件では塗布される側のITO電極が溶出してしまうという問題があった。そのため、耐酸性に優れるフッ素ドープSnO（FTO）電極が用いられるが、高分子材料のフィルム上にFTOを形成することは困難であり、また、ITOに比べFTOは一般に電気抵抗が大きく太陽電池の電極として用いるには不利である。中性の酸化チタン微粒子分散液を用いることも考えられるが、この場合には酸化チタン微粒子同士の結合が起きにくく架橋が起こらないため、非常にもろい膜しか得られず、実用化は困難である。

【0010】

従って、この発明が解決しようとする課題は、金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極をその金属酸化物膜の溶出を防止しつつ、しかも低温プロセスで良好に形成することができる光電変換素子の製造方法および光電変換素子を提供することである。

【0011】

この発明が解決しようとする課題は、より一般的には、金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極をその金属酸化物膜の溶出を防止しつつ、しかも低温プロセスで良好に形成することができる電子装置の製造方法および電子装置を提供することである。

【0012】

この発明が解決しようとする課題は、さらに一般的には、金属酸化物膜上に半導体微粒子層をその金属酸化物膜の溶出を防止しつつ、しかも低温プロセスで良好に形成することができる半導体微粒子層の形成方法および積層構造体を提供す

ることである。

### 【0013】

#### 【課題を解決するための手段】

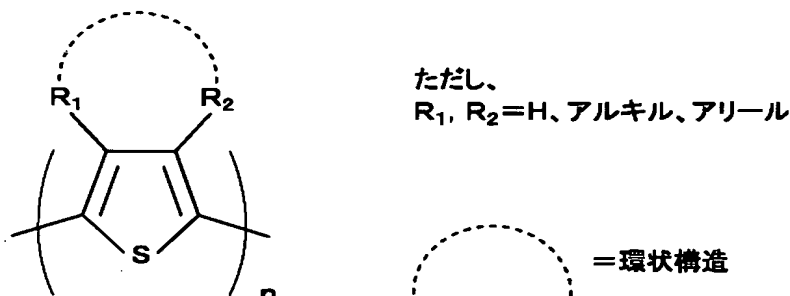
本発明者は、従来技術が有する上記課題を解決すべく種々実験および検討を行った結果、ITOなどの金属酸化物膜上に酸化チタン微粒子層などの半導体微粒子層を形成する場合には、その金属酸化物膜上にまず水溶性導電性高分子（p型半導体）であるポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）／ポリスチレンスルホン酸（PSS）からなる膜を製膜し、その上に酸化チタン微粒子分散液などの半導体微粒子分散液などを用いて酸化チタン微粒子層などの半導体微粒子層を形成することにより、上記の課題を一挙に解決することができることを見出した。さらに検討を行った結果、より一般的に、ポリチオフェンまたはその誘導体とポリスチレンスルホン酸などからなる膜を金属酸化物膜上に製膜し、その上に酸化チタン微粒子層などの半導体微粒子層を形成しても同様な効果を得ることができるという結論に至った。

この発明は上記の検討に基づいて案出されたものである。

### 【0014】

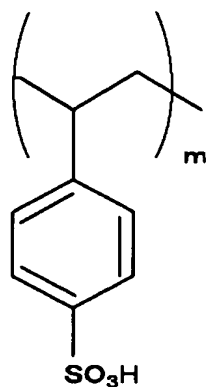
すなわち、上記課題を解決するために、この発明の第1の発明は、  
金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極を有する光電変換素子の製造方法において、  
金属酸化物膜上に、

### 【化18】



で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、

【化19】



で示されるポリスチレンスルホン酸、 $\text{R SO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}$ =アルキル、アリール）、 $\text{R}' \text{OSO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}'=\text{H}$ 、アルキル、アリール）、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HPF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$  および  $\text{HI}_5$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に半導体電極を形成するようにした

ことを特徴とするものである。

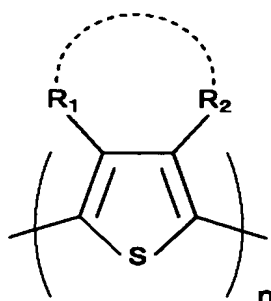
【0015】

この発明の第2の発明は、


金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極を有する光電変換素子において、

金属酸化物膜上に、

【化20】



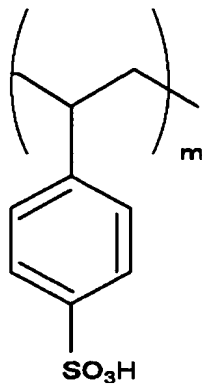
ただし、  
 $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{H}$ 、アルキル、アリール

 =環状構造

で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、



【化 2 1】



で示されるポリスチレンスルホン酸、 $\text{R SO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}$ =アルキル、アリール）、 $\text{R}' \text{OSO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}'=\text{H}$ 、アルキル、アリール）、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HPF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$  および  $\text{HI}_5$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に半導体電極を形成した

ことを特徴とするものである。

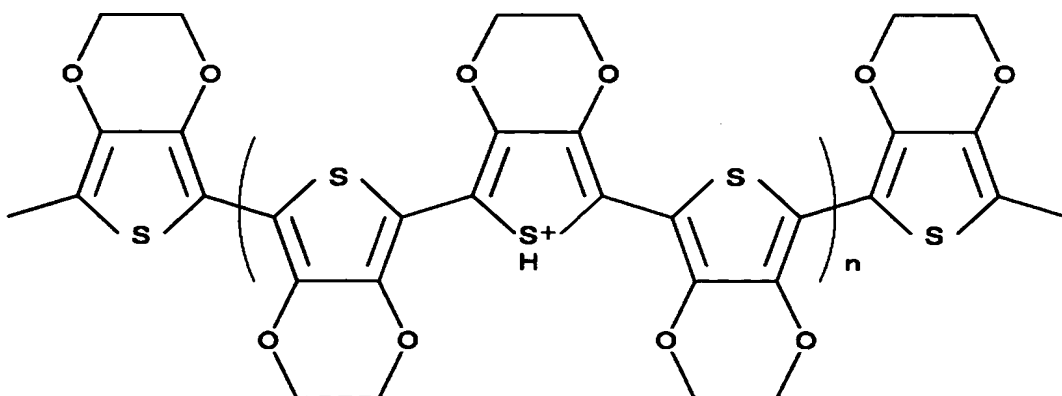
【0016】

第1および第2の発明において、ポリスチレンスルホン酸、 $\text{R SO}_3 \text{H}$ 、 $\text{R}' \text{OSO}_3 \text{H}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HPF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$  および  $\text{HI}_5$  は、ポリチオフェンまたはその誘導体に対してドーパントとなり、これらの化合物により導電性高分子が構成される。

【0017】

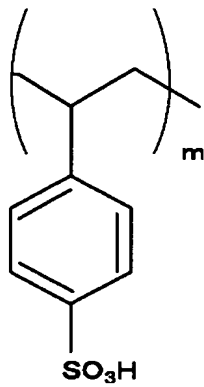
中間膜は、最も典型的には、

【化 2 2】



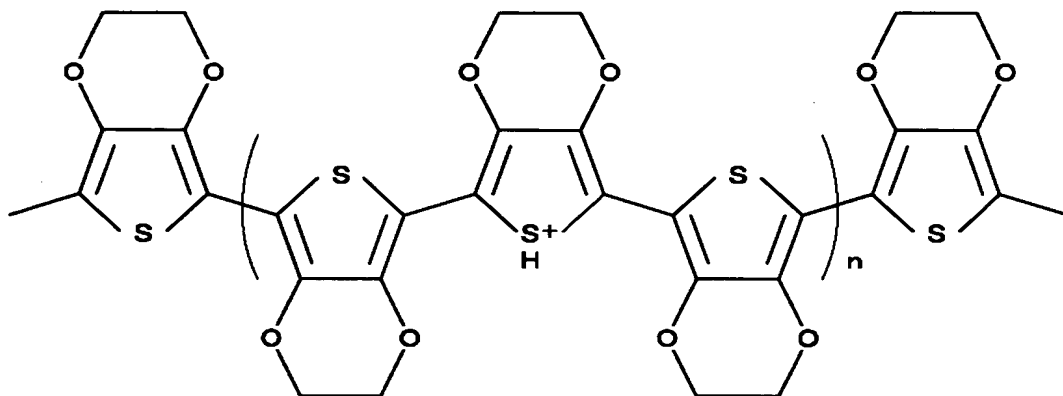
で示されるポリエチレンジオキシチオフエンと、

【化 2 3】



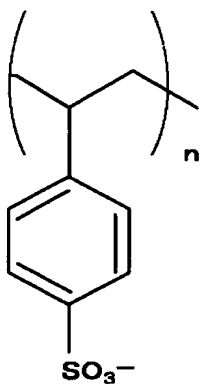
で示されるポリスチレンスルホン酸とからなる、すなわち PEDOT/PSS からなる。この中間膜は、最も典型的には、

【化 2 4】



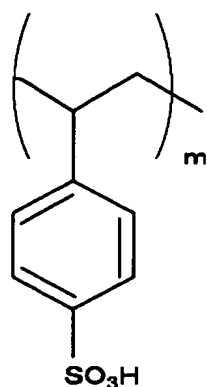
で示されるポリエチレンジオキシチオフエンと、

【化 2 5】



で示されるポリスチレンスルホン酸イオンと、

## 【化 26】



で示されるポリスチレンスルホン酸とを含む水溶液を用い、これを金属酸化物膜上にスピコートすることなどにより製膜される。

## 【0018】

中間膜の厚さは、数 nm 程度であっても下地の金属酸化物膜に対する付着性およびこの中間膜に対する半導体微粒子層の付着性の向上を図ることが可能であるが、強酸に対する金属酸化物膜の保護作用を高める観点からは、好適には 15 nm 以上、より好適には 30 nm 以上、さらに好適には 60 nm 以上とする。中間膜の厚さの上限は本質的には存在しないが、製膜コストの低減を図る観点より、好適には 500 nm 以下、より好適には 400 nm 以下とする。すなわち、中間膜の厚さは、好適には 15 nm 以上 500 nm 以下、より好適には 30 nm 以上 400 nm 以下、さらに好適には 60 nm 以上 400 nm 以下とする。

上記の中間膜は、半導体電極の対極となる白金膜などの金属膜の下地の金属酸化物膜に対する付着性の向上のために用いることもできる。

## 【0019】

金属酸化物膜は、例えば、In-Sn 複合酸化物、SnO<sub>2</sub>（フッ素ドープ SnO<sub>2</sub>（FTO）も含む）、TiO<sub>2</sub> および ZnO からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物からなり、典型的には透明電極として用いられる。

金属酸化物膜は、典型的には、導電性または非導電性の透明支持基板上に製膜される。この透明支持基板の材質は特に制限されず、透明であれば種々の基材を用いることができるが、光電変換素子外部から侵入する水分やガスの遮断性、耐溶剤性、耐候性などに優れているものが好ましい。この透明支持基板としては、

具体的には、石英、ガラスなどの透明無機基板、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフッ化ビニリデン、テトラアセチルセルロース、ブロム化フェノキシ、アラミド類、ポリイミド類、ポリスチレン類、ポリアリレート類、ポリスルホン類、ポリオレフィン類などの透明プラスチック基板が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この透明支持基板としては、加工性、軽量性、フレキシビリティなどを考慮すると、特にポリエチレンテレフタレートなどに代表される透明プラスチック基板を用いるのが好ましい。この透明支持基板の厚さは特に制限されず、光の透過率、光電変換素子の内部と外部との遮断性などによって自由に選択することができる。

#### 【0020】

半導体電極を構成する半導体微粒子の材料としては、シリコンに代表される元素半導体のほかに、各種の化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する化合物などを使用することができる。これらの半導体は、光励起下で伝導帯電子がキャリアとなり、アノード電流を与える n 型半導体であることが好ましい。これらの半導体は、具体的に例示すると、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiSrO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  などであり、これらのうち  $\text{TiO}_2$ 、特にアナターゼ型結晶の  $\text{TiO}_2$  が光触媒活性の点から特に好ましい。このアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  は市販の粉末、ゾル、スラリーでもよいし、あるいは酸化チタンアルコキシドを加水分解するなどの公知の方法によって所定の粒径のものを作ってもよい。半導体の種類はこれらに限定されるものではなく、これらの半導体を二種類以上混合して用いることもできる。

#### 【0021】

半導体微粒子の粒径に特に制限はないが、一次粒子の平均粒径で  $1 \sim 200 \text{ nm}$  が好ましく、特に好ましくは  $5 \sim 100 \text{ nm}$  である。また、この平均粒径の半導体微粒子にこの平均粒径より大きい平均粒径の半導体微粒子を混合し、平均粒径の大きい半導体微粒子により入射光を散乱させ、量子収率を向上させることも可能である。この場合、別途混合する半導体微粒子の平均粒径は  $20 \sim 500 \text{ nm}$  であることが好ましい。

## 【0022】

半導体微粒子からなる半導体電極の形成方法は、特に制限はないが、物性、利便性、製造コストなどを考慮した場合には湿式製膜法が好ましく、半導体微粒子の粉末あるいはゾルを水などの溶媒に均一分散し、導電性または非導電性の透明支持基板上に金属酸化物膜を形成した透明導電性基板上に塗布する方法が好ましい。塗布方法は特に制限はなく、公知の各種の方法を用いることができ、例えば、スピコート法、ローラーコート法、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、ブレードコート法、グラビアコート法、また、湿式印刷方法としては、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷などの各種の方法を用いることができる。半導体微粒子として市販の粉末を使用する際には粒子の二次凝集を解消することが好ましく、塗布液調製時に乳鉢やボールミルなどを使用して粒子の粉碎を行うことが好ましい。このとき、二次凝集が解かれた粒子が再度凝集するのを防ぐため、アセチルアセトン、塩酸、硝酸、界面活性剤、キレート剤などを添加するのが好ましい。また、増粘の目的でポリエチレンオキシドやポリビニルアルコールなどの高分子、セルロース系の増粘剤などの各種増粘剤を添加することもできる。

## 【0023】

半導体微粒子に担持させる色素としては、増感作用を示すものであれば特に制限はないが、例えば、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシンなどのキサンテン系色素、キノシアニン、クリプトシアニンなどのシアニン系色素、フェノサフラニン、カブリブルー、チオシン、メチレンブルーなどの塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポルフィリン、マグネシウムポルフィリンなどのポルフィリン系化合物、その他アゾ色素、フタロシアニン化合物、クマリン系化合物、Ruビピリジン錯化合物、アントラキノン系色素、多環キノン系色素などが挙げられる。この中でも、ルテニウム (Ru) ビピリジン錯化合物は量子収率が高く特に好ましいが、これに限定されるものではなく、単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。

## 【0024】

上記色素の半導体微粒子層への担持方法に特に制限はなく、例えば上記色素を

アルコール類、ニトリル類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ジメチルスルホキシド、アミド類、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類、炭酸エステル類、ケトン類、炭化水素、水などの溶媒に溶解させ、その中に半導体微粒子層を浸漬し、もしくは色素溶液を半導体微粒子層に塗布する方法が一般的である。この場合、1 半導体微粒子に対する色素分子の仕込み量は好ましくは1~1000分子であり、1~100分子がさらに好ましい。また、色素分子が半導体微粒子に対して大過剰に担持された場合、光エネルギーによって励起された電子が半導体微粒子に注入されず電解質を還元するためエネルギーロスの原因となる。従って、色素分子は半導体微粒子に対して単分子吸着が理想的な状態であり、必要に応じて担持させる温度や圧力を変化させることが可能である。色素同士の会合を低減する目的でデオキシコール酸などのカルボン酸類を添加してもよい。また紫外線吸収剤を併用することもできる。

#### 【0025】

過剰に吸着した色素の除去を促進する目的で、色素が吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子層の表面を処理してもよい。アミン類の例としては、ピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジンなどが挙げられ、これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。

#### 【0026】

対極は導電性物質であれば任意のものを用いることができるが、絶縁性の物質でも、半導体電極に面している側に導電層が設置されていれば、これも使用可能である。ただし、電気化学的に安定である材料を電極材料として用いることが好ましく、具体的には、白金、金、導電性高分子、カーボンなどを用いることが望ましい。また、酸化還元の触媒効果を向上させる目的で、半導体層に面している側は微細構造で表面積が増大していることが好ましく、例えば、白金であれば白金黒状態に、カーボンであれば多孔質状態になっていることが望まれる。白金黒状態は、白金の陽極酸化法、塩化白金酸処理などによって、また、多孔質状態のカーボンは、カーボン微粒子の焼結や有機ポリマーの焼成などの方法により形成することができる。

## 【0027】

電解質は、ヨウ素 ( $I_2$ ) と金属ヨウ化物もしくは有機ヨウ化物との組み合わせ、臭素 ( $Br_2$ ) と金属臭化物あるいは有機臭化物との組み合わせのほか、フェロシアン酸塩／フェリシアン酸塩やフェロセン／フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール／アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン／キノンなどを用いることができる。上記金属化合物のカチオンとしては、Li、Na、K、Mg、Ca、Cs など、上記有機化合物のカチオンとしては、テトラアルキルアンモニウム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの4級アンモニウム化合物が好ましいが、これらに限定されるものではなく、これらを2種類以上混合して用いることもできる。この中でも、 $I_2$  と、LiI、NaI やイミダゾリウムヨーダイドなどの4級アンモニウム化合物とを組み合わせた電解質が好適である。電解質塩の濃度は溶媒に対して0.05～5Mが好ましく、さらに好ましくは0.2～1Mである。 $I_2$  や  $Br_2$  の濃度は0.0005～1Mが好ましく、さらに好ましくは0.0001～0.1Mである。また、開放電圧、短絡電流を向上させる目的で、4-tert-ブチルピリジンやカルボン酸などの各種添加剤を加えることもできる。

## 【0028】

上記電解質組成物を構成する溶媒として水、アルコール類、エーテル類、エステル類、炭酸エステル類、ラクトン類、カルボン酸エステル類、リン酸トリエステル類、複素環化合物類、ニトリル類、ケトン類、アミド類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、炭化水素などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。また、溶媒としてテトラアルキル系、ピリジニウム系、イミダゾリウム系4級アンモニウム塩の室温イオン性液体を用いることも可能である。

## 【0029】

光電変換素子の漏液、電解質の揮発を低減する目的で、上記電解質組成物へゲ

ル化剤、ポリマー、架橋モノマーなどを溶解させ、ゲル状電解質として使用することも可能である。ゲルマトリクスと電解質組成物との比率は、電解質組成物が多ければイオン導電率は高くなるが、機械的強度は低下する。また、逆に電解質組成物が少な過ぎると機械的強度は大きいがイオン導電率は低下するため、電解質組成物はゲル状電解質の 50～99 wt % が望ましく、80～97 wt % がより好ましい。また、上記電解質と可塑剤とを用いてポリマーに溶解させ、可塑剤を揮発除去することで全固体型の光電変換素子を実現することも可能である。

### 【0030】

光電変換素子の製造方法は特に限定されないが、例えば電解質組成物が液状、もしくは光電変換素子内部でゲル化させることが可能であり、導入前は液状の電解質組成物の場合、色素を担持させた半導体電極と対極とを向かい合わせ、これらの電極が互いに接しないように半導体電極が形成されていない基板部分を封止する。このとき、半導体電極と対極との隙間に特に制限はないが、通常 1～100  $\mu\text{m}$  であり、より好ましくは 1～50  $\mu\text{m}$  である。この電極間の距離が長すぎると、導電率の低下から光電流が減少してしまう。封止方法は特に制限されないが、対光性、絶縁性、防湿性を備えた材料が好ましく、種々の溶接法、エポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル系接着剤、EVA（エチレンビニルアセテート）、アイオノマー樹脂、セラミック、熱融着フィルムなどを用いることができる。また、電解質組成物の溶液を注液する注入口が必要であるが、色素を担持した半導体電極およびそれに対向する部分の対極上でなければ、注入口の場所は特に限定されない。注液方法に特に制限はないが、予め封止され、溶液の注入口を開けられた上記セルの内部に注液を行う方法が好ましい。この場合、注入口に溶液を数滴垂らし、毛細管現象により注液する方法が簡便である。また、必要に応じて減圧もしくは加熱下で注液の操作を行うこともできる。完全に溶液が注入された後、注入口に残った溶液を除去し、注入口を封止する。この封止方法にも特に制限はないが、必要であればガラス板やプラスチック基板などを封止剤で貼り付けて封止することもできる。また、ポリマーなどを用いたゲル状電解質、全固体型の電解質の場合、色素を担持した半導体電極上で電解質組成物と可塑剤とを含むポリマー溶液をキャスト法により揮発除去させる。可塑剤を完全に除去した後



、上記方法と同様に封止を行う。この封止は真空シーラーなどを用いて、不活性ガス雰囲気下、もしくは減圧中で行うことが好ましい。封止を行った後、電解質を半導体微粒子層へ十分に含浸させるため、必要に応じて加熱、加圧の操作を行うことも可能である。

光電変換素子はその用途に応じて様々な形状で作製することが可能であり、その形状は特に限定されない。

光電変換素子は、最も典型的には、色素増感湿式光電変換素子（特に、色素増感湿式太陽電池）である。

### 【0031】

金属酸化物膜上に上記のような中間膜を製膜し、この中間膜上に半導体微粒子からなる半導体電極を形成する上記の方法は、光電変換素子のみならず、金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極を形成する電子装置全般あるいは金属酸化物膜上に半導体微粒子層を形成する場合にも同様に適用することができるものである。

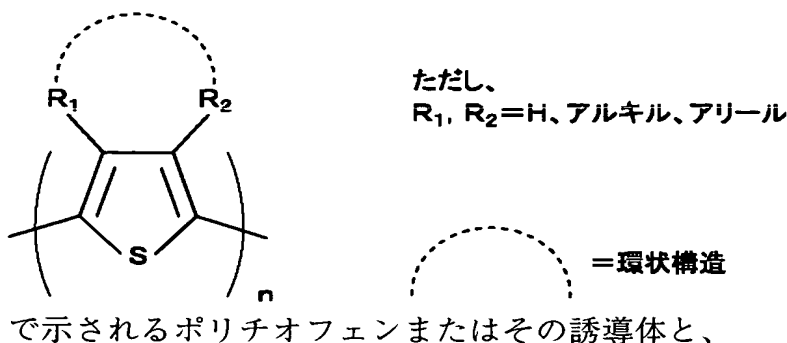
### 【0032】

そこで、この発明の第3の発明は、

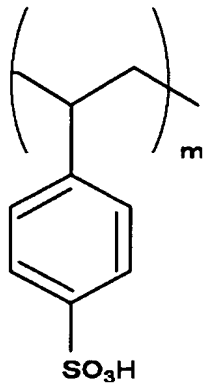
金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極を有する電子装置の製造方法において、

金属酸化物膜上に、

### 【化27】



【化 28】



で示されるポリスチレンスルホン酸、 $\text{R SO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}$ =アルキル、アリール）、 $\text{R}' \text{OSO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}'=\text{H}$ 、アルキル、アリール）、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  および  $\text{HNO}_3$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に半導体電極を形成するようにした

ことを特徴とするものである。

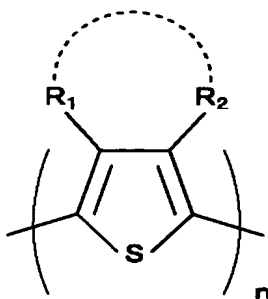
【0033】

この発明の第4の発明は、


金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極を有する電子装置において

金属酸化物膜上に、

【化 29】

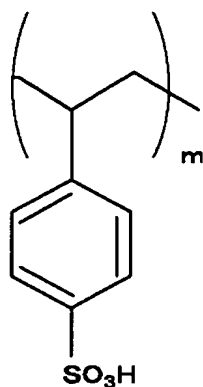


ただし、  
 $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{H}$ 、アルキル、アリール

 =環状構造

で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、

## 【化 30】



で示されるポリスチレンスルホン酸、 $\text{R SO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}$ =アルキル、アリール）、 $\text{R}' \text{OSO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}'=\text{H}$ 、アルキル、アリール）、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HPF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$  および  $\text{HI}_5$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に半導体電極を形成した

ことを特徴とするものである。

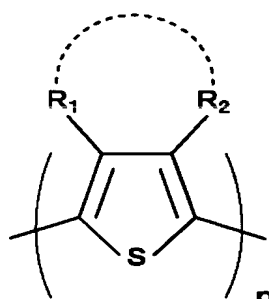
## 【0034】

この発明の第5の発明は、


金属酸化物膜上に半導体微粒子層を形成するようにした半導体微粒子層の形成方法において、

金属酸化物膜上に、

## 【化 31】

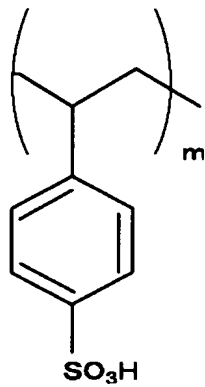


ただし、  
 $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{H}$ 、アルキル、アリール

 =環状構造

で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、

## 【化 3 2】



で示されるポリスチレンスルホン酸、 $\text{R SO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}$ =アルキル、アリール）、 $\text{R}' \text{OSO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}'=\text{H}$ 、アルキル、アリール）、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HPF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$  および  $\text{HI}_5$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に半導体微粒子層を形成するようにした

ことを特徴とするものである。

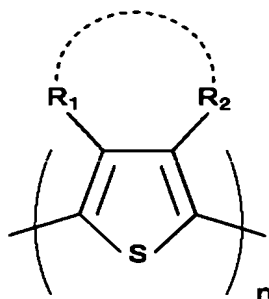
## 【0035】

この発明の第6の発明は、


金属酸化物膜上に半導体微粒子層を形成した積層構造体において、

金属酸化物膜上に、

## 【化 3 3】

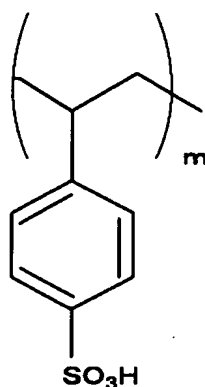


ただし、  
 $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{H}$ 、アルキル、アリール

 =環状構造

で示されるポリチオフェンまたはその誘導体と、

## 【化 3 4】



で示されるポリスチレンスルホン酸、 $\text{R SO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}$ ＝アルキル、アリール）、 $\text{R}' \text{O SO}_3 \text{H}$ （ただし、 $\text{R}'$ ＝ $\text{H}$ 、アルキル、アリール）、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HPF}_6$ 、 $\text{HBF}_4$  および  $\text{HI}_5$  からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物とからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に半導体微粒子層を形成した

ことを特徴とするものである。

## 【0036】

第1および第2の発明に関連して述べた上記のことは、その性質に反しない限り、第3～第6の発明においても同様に成立する。電子装置には、光電変換素子のほか、半導体微粒子からなる半導体電極を用いる各種の半導体装置などが含まれる。

## 【0037】

上述のように構成されたこの発明によれば、金属酸化物膜上にポリチオフェンまたはその誘導体とポリスチレンスルホン酸などからなる中間膜を製膜し、この中間膜上に酸化チタン微粒子層などの半導体微粒子層を形成するようにしているため、金属酸化物膜に対するこの中間膜の付着性およびこの中間膜に対する半導体微粒子層の付着性とも極めて良好であることにより、この半導体微粒子層を金属酸化物膜上に直接形成する場合に比べて、半導体微粒子層の付着性の大幅な向上を図ることができる。また、強酸性の半導体微粒子分散液を用いて金属酸化物膜上に半導体微粒子層を形成する場合、この中間膜が強酸に対して保護層として働くことにより、金属酸化物膜の溶出を防止することができる。さらに、この

中間膜は導電性高分子からなり導電性を有するため、半導体電極と金属酸化物膜との導通を良好に保つことができる。

#### 【0038】

##### 【発明の実施の形態】

以下、この発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、実施形態の全図において、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

図1～図5はこの発明の一実施形態による色素増感型湿式太陽電池の製造方法を示す。

#### 【0039】

この一実施形態においては、まず、図1に示すように、透明基板11上にITOなどの金属酸化物からなる透明電極12を形成したものを用意する。

次に、図2に示すように、この透明電極12上にPEDOT/PSS膜13を製膜する。このPEDOT/PSS膜13の厚さは例えば30～400nmとする。このPEDOT/PSS膜13を製膜するには、例えば、PEDOT/PSS水溶液を透明電極12上にスピコートした後、これを加熱して水分を蒸発させ、固化する。

#### 【0040】

次に、図3に示すように、このPEDOT/PSS膜13上に、増感色素を担持した半導体微粒子層14を形成する。この増感色素を担持した半導体微粒子層14は例えば次のようにして形成することができる。すなわち、まず、半導体微粒子が分散されたコロイド溶液をスピコートした後、透明基板11の耐熱温度以下の温度、例えば100～140℃の温度で加熱することにより溶媒を蒸発させて乾燥を行う。これによって、半導体微粒子層14が形成される。この後、この半導体微粒子層14を色素溶液に浸漬するなどにより色素を担持させる。

#### 【0041】

一方、図4に示すように、透明基板15上にITOなどの金属酸化物からなる透明電極16を形成したものを用意し、この透明電極16上に上記と同様にしてPEDOT/PSS膜17を製膜する。このPEDOT/PSS膜17の厚さは例えば30～400nmとする。この後、このPEDOT/PSS膜17上に対

極として白金膜 18 を製膜する。

#### 【0042】

次に、図 5 に示すように、透明電極 12、PEDOT/PSS 膜 13 および半導体微粒子層 14 を形成した透明基板 11 と透明電極 16、PEDOT/PSS 膜 17 および白金膜 18 を形成した透明基板 15 とを、半導体微粒子層 14 と白金膜 18 とが所定の間隔を持って互いに対向するように配置するとともに、所定の封止部材を用いて電解質層が封入される空間を作り、この空間に、予め形成された注液口から電解質層 19 を注入する。その後、この注液口を塞ぐ。これによって、色素増感型湿式太陽電池が製造される。

#### 【0043】

次に、この色素増感型湿式太陽電池の動作について説明する。

図 6 に示すように、透明基板 11 側からこの透明基板 11 を透過して入射した光は、半導体微粒子層 14 の表面に担持された増感色素を励起して電子を発生する。この電子は速やかに増感色素から半導体微粒子層 14 の半導体微粒子に渡される。一方、電子を失った増感色素は、電解質層 19 のイオンから電子を受け取り、電子を渡したイオンは、再び対極の白金膜 18 で電子を受け取る。この一連の過程により、半導体微粒子層 14 と PEDOT/PSS 膜 13 を介して電氣的に接続された透明電極 12 と白金膜 18 との間に起電力が発生する。このようにして光電変換が行われる。

#### 【0044】

以上のように、この一実施形態によれば、ITO などの金属酸化物からなる透明電極 12 上にまず PEDOT/PSS 膜 13 を製膜した後、その上に半導体微粒子分散液を用いて半導体微粒子層 14 を形成していることにより、透明電極 12 上に半導体微粒子層 14 を直接形成する場合に比べて、半導体微粒子層 14 の付着性を大幅に向上させることができ、それによって半導体微粒子層 14 は極めて剥がれにくくなり、割れも起こりにくくなる。また、強酸性の半導体微粒子分散液を用いて半導体微粒子層 14 を形成する場合、PEDOT/PSS 膜 13 が透明電極 12 の保護層として働くため、強酸による透明電極 12 の溶出を防止することができる。また、半導体微粒子層 14 が例えば酸化チタン微粒子層である

場合、酸化チタンはn型半導体であるのに対し、PEDOT/PSS膜13はp型半導体であり、このことからすると透明電極12と半導体微粒子層14との間にPEDOT/PSS膜13を挿入することはエネルギーダイアグラムの的には不利に働くと考えられるにもかかわらず、実験結果によると、PEDOT/PSS膜13を挿入することにより、かえって透明電極12と半導体微粒子層14との導通を良好に取ることができ、色素増感型湿式太陽電池の光電変換効率の大幅な向上を図ることができる。さらに、PEDOT/PSS膜13は、上記のスピンコート法やローラーコート法などにより低温プロセスで容易に製膜することができる。

#### 【0045】

また、この一実施形態によれば、対極側についても、ITOなどの金属酸化物からなる透明電極16上にまずPEDOT/PSS膜17を製膜した後、その上に対極として白金膜18を製膜していることにより、透明電極16上に白金膜18を直接製膜する場合に比べて、白金膜18の付着性を大幅に向上させることができ、それによって白金膜18は極めて剥がれにくくなる。このため、対極としての白金膜18の耐久性が大幅に向上し、ひいては色素増感型湿式太陽電池の耐久性、信頼性および寿命の大幅な向上を図ることができる。また、白金膜18の下地はPEDOT/PSS膜17であるので、白金膜18の異種金属による汚染の問題がない。さらに、上記のようにPEDOT/PSS膜17は導電性高分子であるため、透明電極16と白金膜18との電氣的接触も良好に保つことができ、色素増感型湿式太陽電池の動作を良好に行うことができる。

#### 【0046】

さらに、透明基板11、15としてポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムなどのフレキシブルな透明プラスチック基板を用いることにより、フレキシブルな色素増感型湿式太陽電池を実現することができ、ポータブル化や壁や窓に張るだけという色素増感型湿式太陽電池の利用場所の拡張および利便性の大幅な向上を図ることができる。

#### 【0047】

#### 【実施例】



色素増感型湿式太陽電池の製造方法の実施例について説明する。

#### 実施例 1

まず、透明基板 11 および透明電極 12 として、厚さ  $120\ \mu\text{m}$  の PET フィルム上に厚さ  $300\ \text{nm}$  の ITO 膜を真空蒸着したものを準備する。この ITO 付き PET フィルムのシート抵抗は  $10\sim 30\ \Omega/\square$  である。この後、この ITO 付き PET フィルムを  $25\ \text{mm}$  角にカットする。

#### 【0048】

次に、この ITO 膜からなる透明電極 12 の表面を順に純水中、イソプロパノール中にて 15 分間超音波洗浄して脱脂した後、窒素気流下で乾燥する。

次に、この ITO 膜からなる透明電極 12 上に次のようにして PEDOT/PSS 膜 13 を製膜する。まず、透明電極 12 を形成した透明基板 11、すなわち ITO 付き PET フィルムをガラス基板上に固定し、ガラス基板ごとスピナーに設置する。次に、この ITO 付き PET フィルム上に PEDOT/PSS の  $1.3\ \text{wt}\%$  水溶液を展開し、最初の 5 秒間は毎分 500 回転で、続く 30 秒間は毎分 5000 回転でスピコートする。この後、このスピコート後の ITO 付き PET フィルムを  $120^\circ\text{C}$  に加熱したホットプレート上に置き、そのまま 30 分間乾燥させる。なお、非特許文献 7 では ITO が PEDOT/PSS 水溶液に長時間濡れたままで放置しておく、ITO が PEDOT/PSS 水溶液の酸性で侵され、インジウムが PEDOT/PSS 中に拡散すると報告されているが、ここでは電気伝導度測定から ITO からなる透明電極 12 に大きな変化がないことが確認されている。

#### 【0049】

乾燥後、第一層として  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$  の  $2\%$  トルエン溶液を上記の PEDOT/PSS 水溶液と同条件でスピコートし、 $120^\circ\text{C}$  で 30 分間乾燥を行った。続いて、非特許文献 6 の方法により得られる、酸化チタン濃度が  $10\%$  に調製された酸化チタンコロイド溶液をスピコートし、 $120^\circ\text{C}$  で 30 分間乾燥する作業を 5 回繰り返した。このようにして、酸化チタン微粒子からなる半導体微粒子層 14 を形成した。得られた半導体微粒子層 14 の厚さは約  $3\sim 5\ \mu\text{m}$  であった。

## 【0050】

一方、透明基板15および透明電極16として、厚さ120 $\mu$ mのPETフィルム上に厚さ300nmのITO膜を真空蒸着したものを準備する。このITO付きPETフィルムのシート抵抗は10~30 $\Omega$ /□である。この後、このITO付きPETフィルムを25mm角にカットする。次に、このITO膜の表面を順に純水中、イソプロパノール中にて15分間超音波洗浄して脱脂した後、窒素気流下で乾燥する。

## 【0051】

次に、ITO膜からなる透明電極16上に上記と同様にしてPEDOT/PSS膜17を作製する。

次に、このPEDOT/PSS膜17上にスパッタリング法により白金膜18を製膜する。この白金膜18の厚さは40nmとした。

次に、酸化チタン微粒子からなる半導体微粒子層14が形成されたPETフィルムをルテニウム色素 (Ruthenium (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate)<sub>2</sub> (NCS)<sub>2</sub>) のエタノール溶液 (ルテニウム色素 (0.5mM) : デオキシコール酸 (20mM)) に一晩浸漬し、半導体微粒子層14に増感色素を担持させた後、これを取り出してエタノールですすぎ、すぐに太陽電池を組み立てる。

## 【0052】

太陽電池の組み立ては次の手順で行った。まず、白金膜18が形成された透明基板15と酸化チタン微粒子からなる半導体微粒子層14が形成された透明導電性基板11とを、白金膜18と半導体微粒子層14とが幅5mmのコの字型のポリテトラフルオロエチレン製スペーサー (厚さ0.3mm) を挟んで互いに対向するように保持し、その外周を厚さ30 $\mu$ mのEVAフィルムとエポキシ樹脂とにより封止することで、電解質層を注入する空間を形成する。次に、この空間に予め形成された注液口から電解質層19を注入する。電解質層19としては、LiI (0.5M)、ヨウ素 (0.05M)、tert-ブチルピリジン (0.5M) のプロピレンカーボネート/エチレンカーボネート (1/1) 溶液を用いた。その後、注液口を塞ぐ。以上のようにして色素増感型湿式太陽電池を得た。

## 【0053】

実施例 2

実施例 2 では、酸化チタン微粒子からなる半導体微粒子層 14 を以下のようにして形成すること以外は上記の実施例 1 と同様にして色素増感型湿式太陽電池を作製した。

すなわち、実施例 2 では、まず、非特許文献 6 の方法により得られる、酸化チタン濃度が 10% に調製された酸化チタンコロイド溶液 (100 mL) にこのコロイド溶液中の酸化チタンと等量になるように粒子サイズがより大きいアナターゼ型酸化チタン粉末を混合し、これを容量 250 mL のジルコニアポットに 100 g のジルコニアビーズとともに入れ、3 時間遊星型ボールミルで分散した。この後、この溶液からビーズを濾過して除き、白色の酸化チタン分散液を得た。

## 【0054】

次に、PEDOT/PSS 膜 13 上に、上記の酸化チタン濃度が 10% に調製された酸化チタンコロイド溶液を 1 層スピコートした後、上記のようにして得た酸化チタン分散液を 3 層スピコートした。ただし、各スピコート後に 120℃ で 30 分間乾燥を行った。

## 【0055】

比較例 1

比較例 1 では、透明電極 12 上に PEDOT/PSS 膜 13 を製膜しないで酸化チタン微粒子からなる半導体微粒子層 14 を形成し、透明電極 16 上に PEDOT/PSS 膜 17 を製膜しないで白金膜 18 を形成すること以外は上記の実施例 1 と同様にして色素増感型湿式太陽電池を作製した。

## 【0056】

比較例 2

比較例 2 では、市販のアナターゼ型酸化チタンを用いて非特許文献 3 の方法により透明電極 12 上に直接電着を行うことにより酸化チタン微粒子からなる半導体微粒子層 14 を形成し、透明電極 16 上に PEDOT/PSS 膜 17 を製膜しないで白金膜 18 を製膜すること以外は上記の実施例 1 と同様にして色素増感型湿式太陽電池を作製した。

## 【0057】

実施例 1、2 および比較例 1、2 について、酸化チタン微粒子からなる半導体微粒子層 14 の観察を行ったところ、PEDOT/PSS 膜 13 を製膜しないで半導体微粒子層 14 を形成した比較例 1 の試料では全面に割れが発生し、一部剥がれも生じたが、PEDOT/PSS 膜 13 を製膜してから酸化チタン微粒子からなる半導体微粒子層 14 を形成した実施例 1、2 の試料では割れも剥がれもない良好なものであった。電着により半導体微粒子層 14 を形成した比較例 2 の試料では、白い膜状の半導体微粒子層 14 が得られたが、その膜の状態および付着性は良好であった。また、PEDOT/PSS 膜 13 を製膜してから白金膜 18 を製膜した実施例 1、2 の試料では、この白金膜 18 についても剥がれがなかった。

## 【0058】

図 7 および表 1 に、実施例 1 および比較例 1、2 の太陽電池特性の評価を行った結果を示す。ただし、光源としてソーラーシミュレーター (USHIO Optical Module x、500W キセノンショートアークランプ、AM1.5 (83.2 mW/cm<sup>2</sup>)) を用いて評価を行った。

## 【0059】

表 1

	実施例 1 スピンコート	比較例 2 電着
開放電圧 [mV]	740	720
短絡電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> ]	8.0	3.0
フィルファクター [%]	56.8	60.5
光電変換効率 [%]	3.9	1.6

-----  
【0060】

図7および表1より、実施例1は比較例1と比べて明らかに良好な太陽電池特性を有しており、比較例2と比べても非常に良好な開放電圧、短絡電流密度および光電変換効率を示し、フィルファクターもほぼ同等であることが分かる。

実施例2については、実施例1よりさらに優れた太陽電池特性が得られた。これは、酸化チタンコロイド溶液に粒子サイズがより大きいアナターゼ型酸化チタン粉末を分散した高粒子濃度の半導体微粒子分散液を用いて半導体微粒子層14を形成したことにより、アナターゼ型酸化チタン粉末を分散しない半導体微粒子分散液を用いて半導体微粒子層14を形成した実施例1よりも、半導体微粒子層14がポーラスな構造をしていることを反映したものと考えられる。

## 【0061】

以上、この発明の一実施形態および実施例について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態および実施例に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

例えば、上述の実施形態および実施例において挙げた数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどを用いてもよい。

## 【0062】

具体的には、例えば、上述の実施形態および実施例においては、半導体微粒子層14を形成した後にこれを色素溶液に浸漬することによりその半導体微粒子に色素を担持させているが、半導体微粒子に予め色素が担持されたペーストを塗布するようにしてもよい。

## 【0063】

## 【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、金属酸化物膜上にポリチオフェンまたはその誘導体とポリスチレンスルホン酸などとは異なる中間膜を製膜し、この中間膜上に半導体微粒子からなる半導体電極あるいは半導体微粒子層を形成するようにしていることにより、金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極

あるいは半導体微粒子層をその金属酸化物膜の溶出を防止しつつ、しかも低温プロセスで良好に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の一実施形態による色素増感型湿式太陽電池の製造方法を説明するための断面図である。

【図 2】

この発明の一実施形態による色素増感型湿式太陽電池の製造方法を説明するための断面図である。

【図 3】

この発明の一実施形態による色素増感型湿式太陽電池の製造方法を説明するための断面図である。

【図 4】

この発明の一実施形態による色素増感型湿式太陽電池の製造方法を説明するための断面図である。

【図 5】

この発明の一実施形態による色素増感型湿式太陽電池の製造方法を説明するための断面図である。

【図 6】

この発明の一実施形態による色素増感型湿式太陽電池の動作を説明するための断面図である。

【図 7】

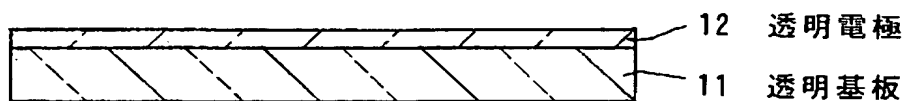
この発明の一実施形態による色素増感型湿式太陽電池の特性の測定結果を示す略線図である。

【符号の説明】

11、15…透明基板、12、16…透明電極、13、17…PEDOT/PSS膜、14…半導体微粒子層、18…白金膜、19…電解質層

【書類名】 図面

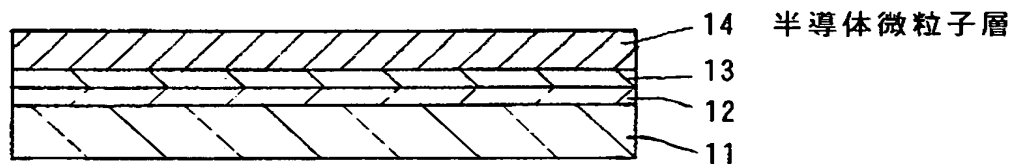
【図1】



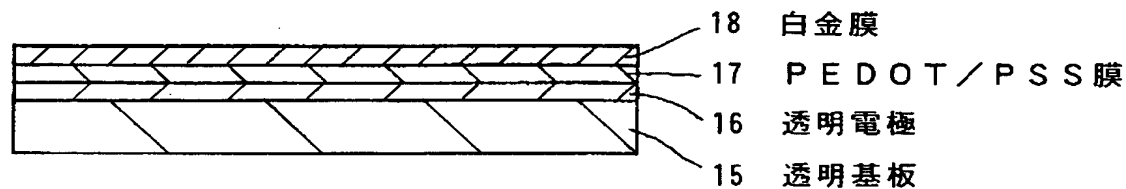
【図2】



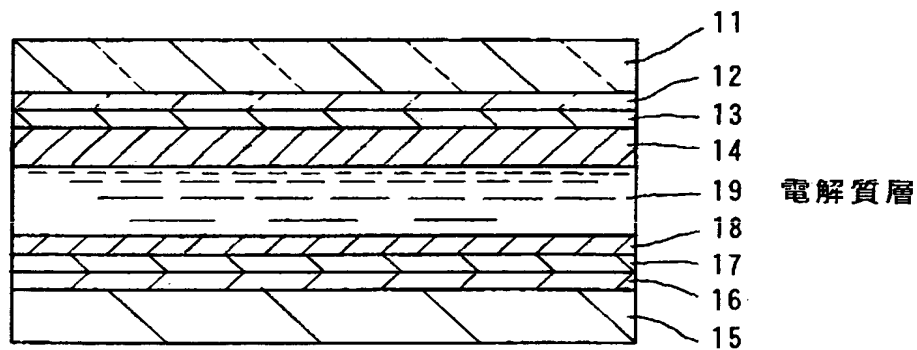
【図3】



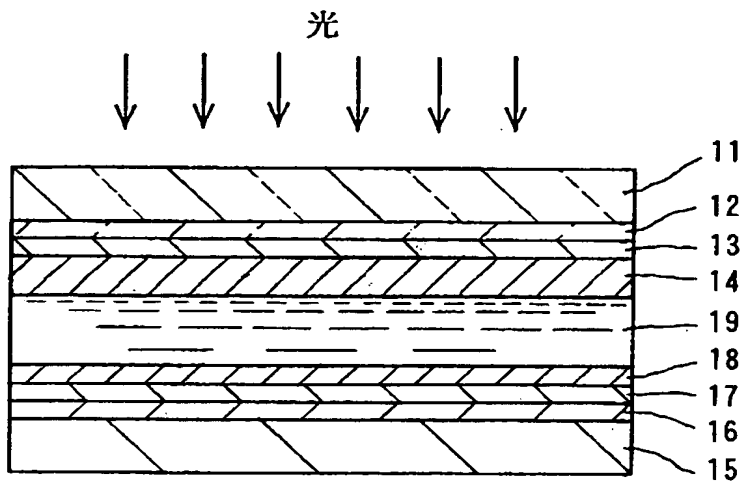
【図4】



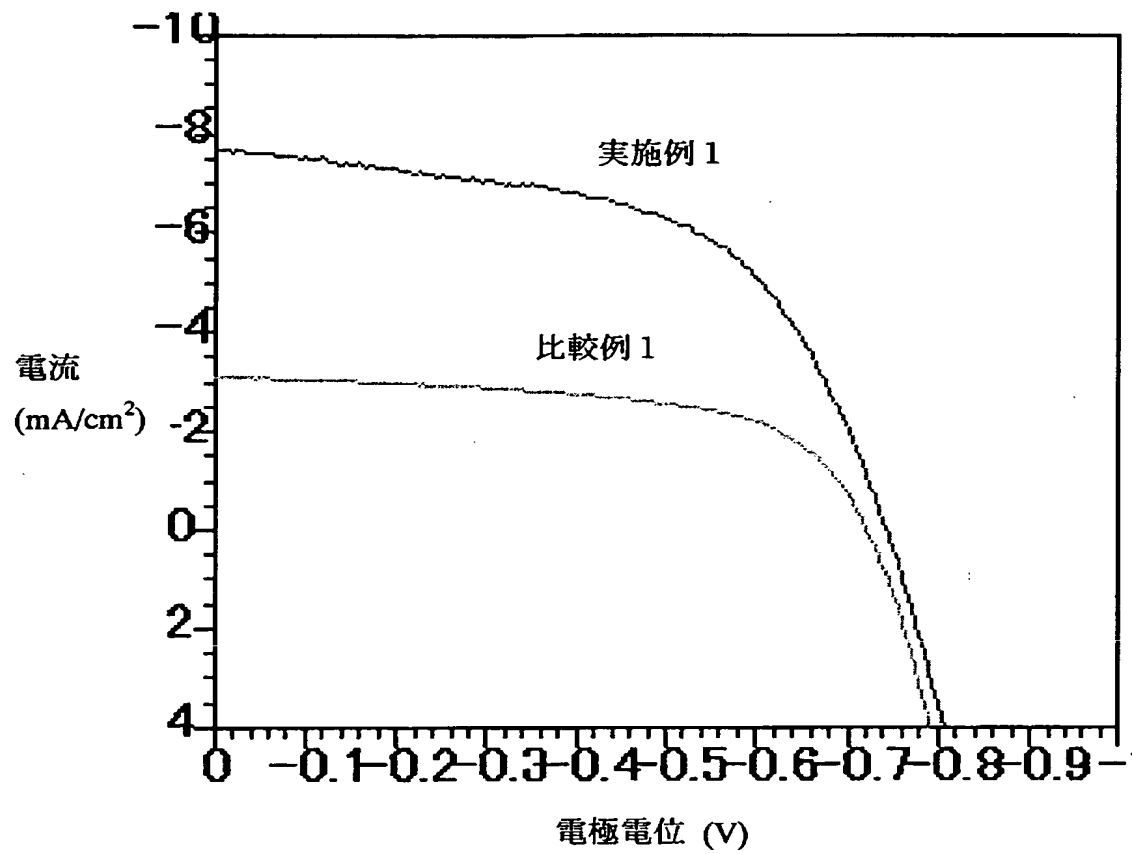
【図5】



【図 6】



【図 7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属酸化物膜上に半導体微粒子からなる半導体電極をその金属酸化物膜の溶出を防止しつつ、しかも低温プロセスで良好に形成することができる光電変換素子の製造方法および光電変換素子を提供する。

【解決手段】 半導体微粒子からなる半導体電極と対極となる金属膜とを有する光電変換素子において、ITOなどの金属酸化物からなる透明電極12上にポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)／ポリスチレンスルホン酸(PSS)膜13をスピncコートなどにより製膜した後、その上に酸化チタン微粒子などからなる半導体微粒子層14を半導体微粒子分散液をスピncコートすることにより形成する。

【選択図】 図3

特願 2 0 0 3 - 1 0 8 0 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
氏 名	ソニー株式会社